

Document 2 (FP/N-55-11US)

JP-A No.S58-8200

Date of Publication: January 18, 1983

Application No.: S56-106032

Date of Application: July 6, 1981

Inventors: Takeshi UEMURA, Yoshihiro HAYASHI and Ryuichi TSUJII

Applicant: Sun Nobuco Co., Ltd.

Claims:

(1) A lubricant for paper coating comprising a salt of a carboxylic acid having 8 to 36 carbon atoms and a styrenic polymer.

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—8200

⑤ Int. Cl.³
D 21 H 1/40
1/22

識別記号

庁内整理番号
7921—4L
7921—4L

④ 公開 昭和58年(1983)1月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 紙被覆用潤滑剤およびその製法

東海市名和町秋葉36—1

① 特 願 昭56—106032

② 発 明 者 辻井隆一

② 出 願 昭56(1981)7月6日

東海市名和町36—1

② 発 明 者 上村孟史

① 出 願 人 サンノブ株式会社

京都市伏見区深草中ノ島町14番
地の10

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

② 発 明 者 林良宏

④ 代 理 人 三洋化成工業株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

紙被覆用潤滑剤およびその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素数 8 ～ 86 のカルボン酸塩とスチレン系重合体を含有することを特徴とする紙被覆用潤滑剤。

(2) スチレン系重合体が分子量 1,000 ～ 70,000 のスチレン類を主体とする重合体である特許請求の範囲第 1 項記載の潤滑剤。

(3) 該カルボン酸塩がステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸およびダイマー酸のカルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩およびアンモニウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の潤滑剤。

(4) 該カルボン酸塩とスチレン系重合体の重量比が 95 ～ 10 : 5 ～ 90 である特許請求の範囲第 1 ～ 3 項の何れか記載の潤滑剤。

(5) 界面活性剤と水との存在下、炭素数 8 ～ 86 のカルボン酸とスチレン系重合体との混合物と塩基とを 60℃ ～ 160℃ で混合することとを特徴とするカルボン酸塩とスチレン系重合体を含有する紙被覆用潤滑剤の製造方法。

(6) 該混合物が混合溶融物である特許請求の範囲第 5 項記載の潤滑剤の製造方法。

(7) 該混合物がカルボン酸の存在下、スチレン類を主体とする単量体を重合させたものである特許請求の範囲第 5 項記載の潤滑剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紙被覆用潤滑剤。詳しくは顔料および接着剤を主体とする紙被覆剤に用いられる潤滑剤に関するものである。

従来、紙被覆用潤滑剤として脂肪酸金属塩、ワックスエマルション、硫酸化油、脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコールエステル等が使用されてきた。これらの潤滑剤は紙被覆塗料の流動特性を改善すると共にカ

レンダー掛け時の離型性の向上、カレンダー掛け時および紙裁断時のダスティングの防止効果等の潤滑効果を有しているが被覆紙の白紙光沢および印刷光沢向上に関しては十分な効果を上げることができないという欠点を有している。本発明者は平滑性、離型性、ダスティング防止効果に優れ、と共に白紙光沢および印刷光沢向上効果の優れた潤滑剤を開発すべく研究を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、炭素数8~86のカルボン酸塩とステレン系重合体を含有することを特徴とする紙被覆用潤滑剤である。

本発明において使用するカルボン酸金属塩としてはラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキン酸およびペヘン酸等の脂肪酸；アセライン酸、セバシン酸およびダイマー酸等の2塩基酸；シオキシステアリン酸等のオキシカルボン酸などの塩があげられる。塩としてはナトリウム塩およびカリウム塩のようなアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩およびバリウム塩のようなアル

(メタ)アクリル酸のエステル類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリルアミド等のアミド類；(メタ)アクリロニトリル等のビニルシアニ化合物などをあげることができる。これらステレン類以外のビニル系単量体は全単量体の80モル%以下（とくに20モル%以下）で使用するのが好ましい。80モル%より多い場合には白紙光沢および印刷光沢向上効果が少なくなってくる。これらのステレン系重合体の中で好ましいものはステレン類（とくにステレン、 α -メチルステレン）の重合体ならびに上記ステレン類と不飽和カルボン酸（とくに(メタ)アクリル酸およびイタコン酸）および(メタ)アクリル酸エステル（とくに(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル）の少くとも一種を含む共重合体である。

ステレン重合体の重量平均分子量は1,000~70,000が好ましく、特に2,000~50,000が好ましい。分子量が1,000~70,000のステレン系重合体と脂肪酸塩とを併用する場合に相乗効果を発揮し、優れた潤滑性を示すと共に白紙光沢、印刷光沢向上効果を

カリ土類金属塩；亜鉛塩；アルミニウム塩；アンモニウム塩などをあげることができる。これらのうちで好ましいものはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸およびダイマー酸のカルシウム塩である。

本発明において使用するステレン系重合体とは、ステレンおよび／またはステレン誘導体（以後ステレン類と称する。）を主体とする重合体または共重合体を意味する。ステレン誘導体としては α -メチルステレン、クロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物をあげることができる。ステレン類と他のビニル系単量体との共重合体も使用できる。他のビニル系単量体としては(メタ)アクリル酸（アクリル酸およびメタアクリル酸を要す。以下、同様の表現を用いる。）マレイン酸、イタコン酸およびフマル酸等の不飽和カルボン酸類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸・2ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の

示す。分子量が1000より小さい場合には潤滑性能が低下する。また分子量が70,000より大きい場合には白紙光沢、印刷光沢向上効果が少なくなる。プラスチックビグメントとして使用されている分子量が100,000程度以上の高分子量ステレン重合体は脂肪酸塩と併用した場合特に優れた光沢向上効果は認められない。プラスチックビグメントとして使用されるステレン重合体は、スーパーカレンダー等による60~100℃、50~200kg/cm²の仕上げ条件下でフィルム形成性を有さないが本発明のステレン系重合体は、上記仕上げ条件下で軟化し、フィルム形成性を有している。ステレン系重合体の製造は通常の方法で行なうことができる。たとえば水、単量体（混合物）、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等の混合物を50~150℃で常圧または加圧下に重合する乳化重合法；単量体（混合物）を溶媒（たとえばジベンジルエーテル、キシレン）中に溶解し、重合開始剤の存在下又は不存在下に70℃~150℃で重合する溶液重合法；その他通常行なわれている懸濁重合法などをあげることができ

る。乳化重合法における乳化剤としてはポリオキシエチレンノニル フェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の非イオン界面活性剤、ラウリルアルコールの硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤等が用いられる。乳化剤の使用量は通常、単量体 100 部に対し 1~20 部使用される。連鎖移動剤としてはドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン、四塩化炭素、トリクロロブロメタン等のハロゲン化炭化水素等が用いられる。これらのうち好ましいものは長鎖メルカプタン類である。使用量は通常単量体 100 部に対して 0.2~8.0 部、好ましくは 0.5~5.0 部使用される。重合開始剤としてはたとえば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が使用される。

カルボン酸塩とスチレン系重合体の混合割合は重合比で通常 95~10:5~90、好ましくは 90~

20:10~80 である。カルボン酸塩が 95 より大では光沢向上効果が小さくなり、10 未満では難溶性、ダステイング防止等の潤滑性能が低下する。

カルボン酸塩とスチレン系重合体との混合物の製造方法としては、カルボン酸塩の微粉末とスチレン系重合体の微粉末とを混合する方法、カルボン酸塩の水分散液と乳化重合法等によつて得られたスチレン系重合体分散液とを混合する方法、溶液重合法等で得られたスチレン系重合体を乳化剤の存在下に水に乳化分散させたものとカルボン酸塩の水分散液とを混合する方法などがあげられる。スチレン系重合体を水に乳化分散させる場合の乳化剤としてはポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化クミルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の非イオン界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩等のアニオン界面活性剤などが使用される。この際必要に応じてトルエン、キシレン等のスチレン系重合体の可溶な

有機溶媒を一部併用することもできる。

さらに、カルボン酸塩とスチレン系重合体との混合物の製造方法としては、カルボン酸とスチレン系重合体との混合物（とくに混合溶融物）を界面活性剤の存在下に塩基（アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛またはアルミニウム（以下、金属水酸化物と称する。）の水酸化物またはアンモニア）の水溶液または水懸濁液とを混合してカルボン酸塩を製造すると同時にカルボン酸塩とスチレン系重合体との混合物を得る方法があげられる。本製造方法において使用される界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化クミルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンモノアルキルエステル、ポリオキシエチレンジアルキルエステルなどの非イオン界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸

エステルナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルナトリウムなどのアニオン界面活性剤などがあげられる。これらのうちで好ましいものはポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化クミルフェノールエーテル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等である。界面活性剤の使用量は、通常カルボン酸塩とスチレン系重合体との合計量に対して 1~20 重量%であり、好ましくは 2~15% である。カルボン酸と金属水酸化物との使用比率は、カルボン酸 1 当量に対し金属水酸化物 0.8~1.4 当量、好ましくは 0.9~1.2 当量である。カルボン酸とアンモニアの使用比率はカルボン酸 1 当量に対して 0.8~1.2 当量、好ましくは 0.9~1.1 当量である。混合は常圧または加圧下で行い、混合の温度は通常 60~160℃、好ましくは 80~150℃ である。混合方法としては金属水酸化物またはアンモニアと水との混合液にカルボン酸を投入していく方法、カルボン酸に金属水酸化物またはアンモニアと水との混合液を投入していく

方法その他、たとえばライン中で、カルボン酸と金属水酸化物またはアンモニアと水との混合液を連続的に混合していく方法などがあげられる。界面活性剤は、カルボン酸中に混合する方法、金属水酸化物またはアンモニアと水との混合液中に混合する方法、独立に投入していく方法など任意の方法を用いることができる。混合装置としては、たとえばプロペラ型攪拌機、ニーダーブレンダー、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、ラインミキサーなどをあげることができる。任意の混合装置を使用することができる。

さらに、本発明の潤滑剤の製造方法としては、上記方法においてカルボン酸とスチレン系重合体との混合物としてカルボン酸中でスチレン類を主体とする単量体混合物を重合させたものを用いる方法もあげられる。カルボン酸とスチレン系単量体との使用量は通常生成するカルボン酸塩とスチレン系重合体の重量比率が95~10:5~90、好ましくは90~20:10~80となるように用いられる。重合は重合開始剤、連鎖移動剤の存在下または不

存在下に行うことができる。重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ・ターシャリーブチルペルオキシドのような過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物があげられる。重合開始剤は単量体100部に対して0~10部、好ましくは0~7部使用される。連鎖移動剤としてはドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン、四塩化炭素、トリクロロブロムメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。重合に際しシベンジルエーテル、キシレン、トルエン等の溶媒を使用し重合終了後留去してもよい。重合温度は通常50℃~180℃、好ましくは50℃~150℃である。

本発明の潤滑剤はワックスエマルジョン、ポリエチレンエマルジョン、脂肪酸エステル、硫酸化油、ポリエチレングリコールおよびそのエステル等の潤滑剤と併用することも可能である。これらの使用量は本発明の潤滑剤（カルボン酸塩およびスチレン系重合体）に対して60重量%未満であることが好ましい。50重量%以上を加えると潤滑効

果、光沢向上効果が低下する。

また本発明の潤滑剤においてトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、2-アミノ-2-エチル-1,8-プロパンジオール等のアミノアルコール類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシサイド等の第4級アンモニウム塩等の光沢付与剤を添加することも可能である。これらの添加量は本発明の潤滑剤（カルボン酸塩およびスチレン系重合体）に対して80重量%未満であることが好ましい。80重量%以上を加えると潤滑効果が低下する。

本発明の潤滑剤は顔料および接着剤を主体とする紙被覆塗料に添加して使用される。顔料としては無機顔料たとえばクレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、サチンホワイト、硫酸バリウム、タルク、酸化亜鉛；有機顔料たとえばプラスチック顔料（特公昭46-6524号公報記載のポリスチレン）およびこれらの併用が挙げられる。接着剤（バイ

ンダー）としては天然バインダー、合成バインダーおよびこれらの混合物が使用できる。天然バインダーとしてはデンプン、変性デンプン、大豆蛋白質、カゼインが挙げられる。合成バインダーとしてはスチレンブタジエンラテックス；アクリル樹脂エマルジョン、特に少量の共重合したエチレン性不飽和カルボン酸を含む重合体の水性懸濁液；ブタジエンとアクリロニトリル、ビニルアセテートとアクリレート、ブタジエンとメチルメタアクリレート、塩化ビニルと塩化ビニリデンの共重合体、ブタジエン、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、クロロブレン、塩化ビニルおよびブチルメタアクリレートの均質重合体、同様にポリビニルアルコールの如き水性媒質中に少なくとも部分的に可溶性の重合性材料のラテックスが挙げられる。

本発明の潤滑剤（カルボン酸塩およびスチレン系重合体）の使用量は顔料100部に対して通常、0.1~20.0部、好ましくは0.2~15.0部である。0.1部未満の場合には潤滑性、光沢向上効果共に

不足し、20.0部より多い場合には被覆紙が滑りすぎる傾向が出るため好ましくない。

本発明の潤滑剤を用いた紙被覆剤は通常水性分散液の形で使用され、必要に応じてその他の添加剤、例えば分散剤（ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなど）、消泡剤、（脂肪酸エステル、リン酸エステル、ポリグリコール、シリコン化合物など）レベリング剤（尿素、ジシアンジアミドなど）、保水剤、流動性改良剤（カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロースなど）、耐水化剤（尿素、樹脂、メラミン樹脂、グリオキザールなど）、防霉剤（ホルマリンなど）、蛍光染料等が添加される。

被覆剤は知られた技術、例えばエアナイフコーター、トレーリングブレードコーター、インバーテッドブレードコーター、ロールコーター、アブリケーターにより紙基質に適用することができる。被覆後乾燥し必要に応じカレンダーリングまたはスーパーカレンダーリング仕上を行う。被覆の温

度は通常10～60℃、乾燥温度は通常90～180℃、カレンダーリング、スーパーカレンダーリングの温度は60～100℃である。

本発明の潤滑剤は紙被覆塗料の流動特性の改善、カレンダー掛け時の離型性の向上およびダスティングの防止、紙裁断時のダスティングの防止等の優れた潤滑効果を有すると共に、従来の潤滑剤では得られなかつた被覆紙の白紙光沢ならびに印刷光沢向上効果をもっている。

以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

製造例1

平均分子量5000の低分子量ポリスチレン（ハイマー SF-95 三洋化成工業（株）製）をジェットミルを用いて平均粒径1.5ミクロンに微粉砕した。この微粉砕した低分子量ポリスチレン100g、ノニルフエノールエチレンオキサイド10モル付加物8gおよび水97gをステアリン酸カルシウムの50%、水分散液（ノブコート C104、サンノブコ（株）製）200gに40～50℃にて加え、同温度で1時間攪拌

して固形分50%の均一な白色スラリーを得た。これを潤滑剤1とする。

製造例2

ステアリン酸568g、スチレン100gおよびアクリル酸5gを攪拌器、温度計、還流冷却管を付けた4ツ口フラスコに仕込み、窒素置換した後140～145℃に加熱し同温度で4時間熱重合した。この重合物をゲルパーメーションクロマトグラフィー法（GPC法）で分子重を測定した結果重量平均分子重は10,000であつた。高速攪拌機を備えた加圧反応装置に水酸化カルシウム74.1g、水660g、オクチルフエノールエチレンオキサイド10モル付加物25g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10gを仕込み120～180℃にて均一に攪拌した。この混合物中に先に重合したステアリン酸およびスチレン、アクリル酸共重合体を180～140℃攪拌下に2時間を経て加圧反応装置内に圧入した。圧入終了後120～180℃にて80分間攪拌し、次で80℃まで冷却して固形分50%の均一な白色スラリーを得た。これを潤滑剤2とする。

製造例3

オレイン酸566g、平均分子量8,000の低分子量ポリスチレン（ハイマー ST-120 三洋化成工業（株）製）700g、ラウリルアルコールエチレンオキサイド8モル付加物80g、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム20gとを高速攪拌機と備えた加圧反応装置に仕込み120～180℃に加熱した。水酸化カルシウム74.1g、ノニルフエノールエチレンオキサイド10モル付加物15g、水1845gの混合物を激しく攪拌しながら、120～180℃にて加圧反応装置内に1時間を要して圧入した。圧入終了後同温度で80分間攪拌し、次で80℃まで冷却し得られたスラリーをフーロジェットミキサーに適して、固形分50%の均一な白色スラリーを得た。これを潤滑剤3とする。

使用例1～3

No.1カオリン（EMC社製 CW-90）70部、軽微粒子炭酸カルシウム80部（奥多摩工業社製 TP-222）30部、

酸化でん粉 ~~6部~~ 6部、カルボキシ変

成ステレンーブタジエン共重合体

ラテックス〔日本合成ゴム製 JSR-0691(A)〕1 2 部
分散剤（サンノブコ製 SNデイスパーサント5040）

0.8 部

消泡剤（サンノブコ製ノブコ DF-122）0.1 部
および潤滑剤 1.5 部を混合し希釈水を加えて固形
分濃度60%の塗被紙用組成物を調製した。この塗
被紙用組成物を手動式ブレードコーターを用いて
塗被紙用原紙にコート量が $19g/m^2$ となるように塗
工し、乾燥、スーパーカレンダー処理を行いコー
ト紙を作成した。コート紙の紙品質を評価した結
果を表1に示す。

		ブランク	比較例	使用例1	使用例2	使用例3
潤滑剤		潤滑剤 なし	ステアリン酸カルシウム	潤滑剤 1	潤滑剤 2	潤滑剤 3
コ ー ト 紙 物 性	白色度(%)	80.8	81.2	80.9	81.5	81.8
	白紙光沢(%) 75℃	76.0	77.6	79.5	80.5	80.8
	印刷光沢(%) 75℃	78.2	80.5	82.9	83.8	84.0
	ドライピンク(10点法)	8	8	8	8	8
	ウェットピンク(10点法)	7	7.5	7	7.5	7.5
	カンニング受感性(%)	11.0	10.8	10.1	10.5	10.0
	インセット(秒)	18	14	14	18	14
スーパーカレンダー時の離型性(注)		やや汚 れ有り	良	良	良	良

(注1)

上記塗被紙用組成物にさらにカルボキシ変成ス
テレンーブタジエン共重合体10部を加えたもの
を塗被紙原紙に塗工し、乾燥後スーパーカレン
ダー処理を行つた。この時のスーパーカレン
ダーの汚れを肉眼にて判定した。

特許出願人 サンノブコ株式会社
代理人 三洋化成工業株式会社

手続補正書

昭和56年11月25日
昭和56年11月25日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年7月6日提出の特許願

2. 発明の名称

紙被覆用潤滑剤およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居所 京都市東山区一橋野本町 11番地の1

名称 サンノブコ株式会社

代表者 フジ モト タケ ヒコ
藤 本 武 彦

4. 代理人

居所 京都市東山区一橋野本町 11番地の1

名称 (228) 三洋化成工業株式会社

代表者 前 田 常

5. 補正命令の日付

自発



5. 補正の対象

願書全文および明細書の発明の詳細な説明の
欄。

6. 補正の内容

別紙の通り

- (1) 願書を、別紙訂正願書の通り、特許法第38
条ただし書きの規定による特許出願に訂正す
る。(訂正願書の範囲に記載した発明の数と)
- (2) 明細書第9頁6～7行の「アルミニウム
(以下金属水酸化物と称する。)の水酸化物」
を「アルミニウムの水酸化物(以下、金属水
酸化物と称する。)」に訂正する。
- (3) 同第16頁下から7行目の「SF-95」
を「ST-95」に訂正する。
- (4) 同第18頁下から4行目の「CW-90」
を「UW-90」に訂正する。